

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/42979</b> <b>(43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00126 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 20 janvier 2000 (20.01.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/00638 21 janvier 1999 (21.01.99) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). SAUNIER, Jean-Baptiste [FR/FR]; 19, rue Brézin, F-75014 Paris (FR). <b>(74) Mandataire:</b> GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> COMPOSITIONS FOR OXIDATION DYEING KERATIN FIBRES COMPRISING A CATIONIC COUPLER, NOVEL CATIONIC COUPLERS, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING AND DYEING METHODS <b>(54) Titre:</b> COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COUPLEUR CATIONIQUE, NOUVEAUX COUPLEURS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION, ET PROCÉDES DE TEINTURE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a composition for oxidation dyeing of keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as hair, comprising at least an oxidation base and, as coupler, at least a 2-acylaminophenol of formula (I) comprising at least a cationic group Z of formula (II). The invention also concerns their use as couplers for dyeing keratin fibres, oxidation dyeing methods using them and novel cationic 2-acylaminophenols of formula (I').</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation et, à titre de coupleur, au moins un 2-acylaminophénol de formule (I) comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre, ainsi que de nouveaux 2-acylaminophénols cationiques de formule (I').</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT UN COUPLEUR CATIONIQUE, NOUVEAUX  
COUPLEURS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE  
D'OXYDATION, ET PROCEDES DE TEINTURE**

5

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation et, à titre de coupleur, au moins un 2-acylaminophénol de formule (I) comportant au moins un

10 groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre, ainsi que de nouveaux 2-acylaminophénols cationiques de formule (I').

15 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les

20 précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

25 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

30

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
5 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents  
extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration,  
frottements).

10

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et  
être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts  
de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique,  
qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et  
15 sa racine.

Pour obtenir des nuances rouges, on utilise généralement, seul ou en mélange  
avec d'autres bases, et en association avec des coupleurs appropriés, du  
4-aminophénol, et pour obtenir des nuances bleues, on fait habituellement  
20 appel à des paraphénylènediamines. L'utilisation de coupleurs dérivés de  
métaphénylènediamines, en association avec des dérivés de  
paraphénylènediamines, conduit habituellement à des nuances bleues de  
solidité généralement médiocre.

25 Il a déjà été proposé, notamment dans le brevet FR-A-1 596 879, d'utiliser pour  
la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, des dérivés phénoliques  
substitués en position 2 par un radical uréinyle ou thiouréinyle, en association  
avec des dérivés de paraphénylènediamines, afin d'obtenir des nuances  
proches de celles obtenues avec les coupleurs dérivés de  
30 métaphénylènediamines. Toutefois, les compositions tinctoriales contenant les

composés cités dans ce brevet conduisent généralement sur cheveux à des couleurs trop sélectives et manquant d'intensité.

Par ailleurs, il a déjà été proposé, notamment dans le brevet BE 816 674, d'utiliser pour la teinture de fibres kératiniques, en association avec des dérivés de paraphénylènediamines, des dérivés phénoliques substitués en position 2 par un radical acétyle ou ureïque et en position 5 par un atome d'halogène, afin d'obtenir des teintures allant du vert au bleu-vert. Les ténacités à la lumière des nuances obtenues sur cheveux en mettant en œuvre ces compositions sont généralement meilleures que celles obtenues avec des compositions tinctoriales contenant un ou plusieurs métaphénylènediamines à titre de coupleurs. Cependant, les ténacités aux intempéries et aux lavages, ainsi que les intensités des colorations obtenues sont encore trop faibles et constituent en ces points des inconvénients majeurs pour l'homme de l'art.

En outre, il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet EP 0 579 204, d'utiliser pour la teinture de fibres kératiniques, des dérivés phénoliques non cationiques substitués en position 2 par un radical acylamino, carbamoyle ou uréyles, et en position 5 par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en association avec des dérivés de paraphénylènediamine. Toutefois, l'utilisation des dérivés phénoliques cités dans cette demande de brevet européen ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs, et de plus les nuances bleues généralement obtenues ne donnent pas entièrement satisfaction en ce qui concerne leur résistance aux lavages et à l'action de la lumière.

Or la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que l'utilisation à titre de coupleur de 2-acylaminophénols de formule (I) définie ci-après et comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II) telle que définie ci-après, permet d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans les nuances allant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité

remarquable tant à la lumière qu'aux intempéries, aux lavages, à la transpiration ou encore à la permanente.

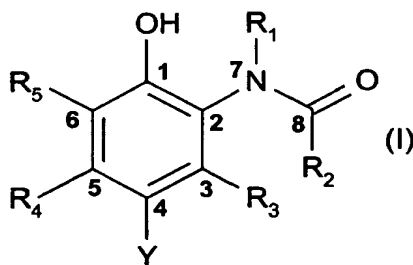
Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

5

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture :

10

- au moins une base d'oxydation, et
- au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les

20

25

atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; étant entendu que ledit groupement  $\text{SO}_2$  n'est pas directement relié à l'atome d'azote en position 7 portant le radical  $\text{R}_1$  ; ledit radical  $\text{R}_1$  ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- $\text{R}_2$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carboné comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit  $\text{R}_2$  radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; et étant entendu que  $\text{R}_2$  ne peut pas représenter un radical hydroxyle ou thio ;
- les radicaux  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  peuvent, en outre, être reliés pour former un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe  $\text{C}=\text{O}$ , chaque chaînons étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R étant un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs

atomes d'halogène ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; lesdits radicaux R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> ne comportant pas de liaison peroxydes ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; et étant entendu que R<sub>5</sub> ne peut représenter un radical hydroxyle, thio, amino ou un groupement sulfonylamino substitué ou non substitué ; et étant entendu que les radicaux R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison -NH-NH- ;

20

les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> peuvent en outre être reliés pour former un cycle saturé comportant de 6 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe C=O, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R ayant les mêmes significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

25

les radicaux R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> peuvent également être reliés pour former un cycle saturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe C=O, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R ayant les

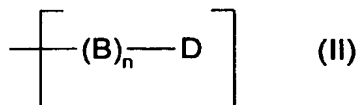
30



mêmes significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement -OR<sub>6</sub>,  
 5 -SR<sub>6</sub> ou -NH-SO<sub>2</sub>R<sub>6</sub> dans lesquels R<sub>6</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou  
 plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), substitué ou non substitué  
 par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome  
 d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino et aminoalkyl en  
 10 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical phényle substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  
 choisis dans le groupe constitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halogène, hydroxy, alcoxy  
 en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, et aminoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; ou un radical benzyle ; et étant  
 entendu que Y ne peut représenter -NH-SO<sub>2</sub>R<sub>6</sub> lorsque R<sub>3</sub> représente un  
 15 radical hydroxyle ;

- Z est un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante:

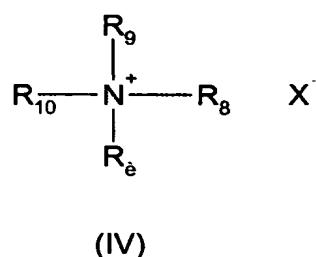
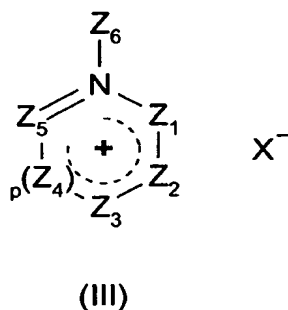


20 dans laquelle :

- B représente un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire  
 ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs  
 cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs  
 25 liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons  
 doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et  
 dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un  
 atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO<sub>2</sub> ; et dont un  
 ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des

autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; ledit radical B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- 5 - D est choisi parmi les groupements cationiques de formules (III) et (IV) suivantes :



10 dans lesquelles :

- le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;

15 - n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1 ;

- lorsque n = 0, alors le groupement de formule (IV) peut être relié au composé de formule (I) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R<sub>10</sub> ;

20

- Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, et Z<sub>4</sub>, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R<sub>11</sub> ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R<sub>11</sub>, identiques ou différents ;

-  $Z_5$  représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ;

5        -  $Z_6$  peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical  $R_{11}$ , étant entendu que  $Z_6$  est différent d'un atome d'hydrogène ;

10        les radicaux  $Z_1$  ou  $Z_5$  peuvent, en outre, former avec  $Z_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents ;

15        -  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement  $Z$  ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe  $SO_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

20

25        deux des radicaux adjacents  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  et  $Z_5$  peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

30        -  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ , et  $R_{10}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical  $R_{11}$  ;

les radicaux  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

-  $X^-$  représente un anion organique ou minéral et est de préférence choisi dans le groupe constitué par un groupement halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ; un acétate ; un tartrate ; un oxalate ; un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonate tel que méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  tel que par exemple un 4-toluylsulfonate ;

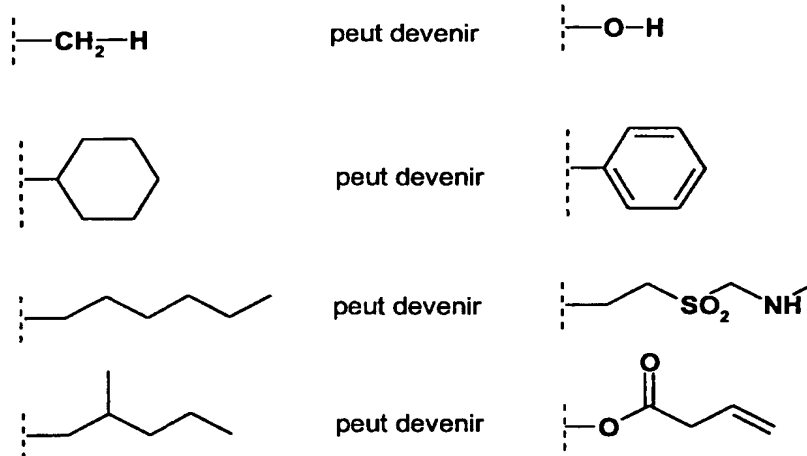
étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_1$  à  $R_5$  représente un groupement Z.

Comme indiqué précédemment, la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les composés de formule (I) conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes dans des nuances allant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité remarquable aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des intempéries, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

Selon l'invention, et lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du ou des radicaux  $R_1$  à  $R_5$ , peuvent être remplacés par un atome

d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et/ou que lesdits radicaux  $\text{R}_1$  à  $\text{R}_5$  peuvent contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :

5



Selon l'invention,  $\text{R}_1$  désigne de préférence un atome d'hydrogène, un radical  $\text{Z}$  ; un groupement  $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$ ,  $\text{A}_3$ ,  $\text{A}_4$  ou  $\text{A}_5$ , éventuellement séparés de l'azote situé en position 7 sur lequel est fixé le radical  $\text{R}_1$  par un groupement  $-(\text{CO})-$ .

Selon l'invention, on entend par groupement  $\text{A}_1$  un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ , linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement  $\text{A}_2$ ,  $\text{A}_4$ , et  $\text{A}_5$ , être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )amino, N-alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )-N-alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )amino, alkoxy( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ ), oxo, alcoxycarbonyl, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro.

On entend par groupement A<sub>2</sub>, un groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano.

On entend par groupement A<sub>3</sub>, des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazoltriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, lesdits groupements étant substitués ou non substitués par 1 à 3 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxycarbonyl, halogène, amido, amino et hydroxy.

On entend par groupement A<sub>4</sub>, un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, un radical norbornanyle, portant ou non une double liaison et substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxycarbonyl, halogène, amido, amino et hydroxy.

On entend par groupement A<sub>5</sub> un hétérocycle choisi parmi les cycles dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle,

pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle et azépinyle.

Parmi ces substituants,  $R_1$  représente de préférence un atome d'hydrogène ; un  
5 radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle,  
10 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; ou un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

De façon encore plus préférentielle,  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

15

Selon l'invention,  $R_2$  désigne de préférence un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis précédemment, éventuellement séparés du carbone (en position 8) de la fonction l'amide du composé de formule (I) par un groupement -O-, -NH,  
20 -Nalkyl( $C_1$ - $C_3$ )-, -(CO)-, -(CO)O- ou -(CO)NH-.

Parmi ces substituants,  $R_2$  désigne de préférence un groupement Z ; un radical choisi dans le groupe (**G1**) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle,  
25 hexyle ; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butényle ; phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylamino-phényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle,  
30

chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, naphth-1-yle, naphth-2-yle, (2-méthoxy)naphth-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, 5 furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl- 10 3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, pipérazin-2-yl, quinoxal-2-yl ; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, 15 nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 20 méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 25 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, 30 chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino,



benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, et 1-pyrrolidinyle, 4-morpholinyle.

Lorsque  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle, ledit cycle est de préférence choisi parmi les  
 5 groupements 2-pyrrolidinon-1-yl, méthyl-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-carboxy-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-méthoxycarbonyl-2-pyrrolidinone-1-yl, pyrazolinone-1-yl, succinimide-1-yl, 3,5-dicétopyrazolidin-1-yl, oxindolin-1-yl, maléimide-1yl, isoindole-1,3-dione-2-yl, 2-pipéridinone-1-yl, et glutarimide-1-yl.

10 De façon encore plus préférentielle,  $R_2$  représente un radical choisi dans le groupe (**G2**) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, allyle, phényle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, pipérazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy,  
 15 propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et 4-morpholinyle ; ou un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , dans lesquels  $-E-$  représente un bras  $-(CH_2)_q-$ ,  $q$  étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et  $D_1$  représente un groupement  $D'$  choisi parmi les groupements  
 20 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl( $C_1-C_4$ )pyridinium-2-yl, N-alkyl( $C_1-C_4$ )pyridinium-3-yl, N-alkyl( $C_1-C_4$ )pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl( $C_1-C_4$ )ammonium-N-yl,  
 25 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

De façon encore plus préférentielle,  $R_2$  représente un radical méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle; un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , dans lesquels  $-E-$  représente un  
 30 bras  $-(CH_2)_q-$ ,  $q=1$  à 2, et  $D_1$  un groupement  $D'$  tel que défini ci-dessous ;

Selon l'invention,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement Z ; un groupement  $A_1$ ,  $A_4$ , ou  $A_5$  tels que définis précédemment ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis précédemment et séparés du  
5 noyau phénolique de la formule (I) par un atome d'oxygène ou par un groupement -NH-, -Nalkyl( $C_1$ - $C_3$ )-, -O(CO)-, -NH(CO)-, -Nalkyl( $C_1$ - $C_3$ )CO-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl( $C_1$ - $C_3$ )-, -NH(CO)O-, -NHSO<sub>2</sub>-, -NHSO<sub>2</sub>NH-, ou -NHSO<sub>2</sub>Nalkyl( $C_1$ - $C_3$ )-.

10 Parmi ces substituants,  $R_3$  représente encore plus préférentiellement un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, ou 2-hydroxyéthylamino ; un groupement -NH(CO) $R_{12}$  dans lequel  $R_{12}$  représente  
15 un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini ci-dessus ; un groupement -NHSO<sub>2</sub> $R_{13}$ , dans lequel  $R_{13}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy et diméthylamino.

20

Lorsque  $R_1$  et  $R_3$  forment un cycle, conjointement avec l'atome d'azote en position 7 du composé de formule (I), on préfère pour - $R_1R_3$ - la liaison -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

25 Lorsque  $R_2$  et  $R_3$  forment un cycle, conjointement avec l'atome d'azote en position 7 du composé de formule (I), on préfère pour - $R_2R_3$ - les liaisons -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

De façon encore plus préférentielle,  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ; un  
30 radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, méthylamino ; un groupement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ;

diméthylamino-sulfonylamino ; un groupement  $\text{-NH(CO)R}_{14}$  dans lequel  $\text{R}_{14}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini ci-dessus ; ou un groupement  $\text{-O-E-D}_2$ ,  $\text{-NH-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{O-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-E-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)O-E-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)NH-E-D}_2$ , ou  $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_2$ , dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée ci-dessus et  $\text{D}_2$  représente un groupement  $\text{D}'$  tel que défini précédemment.

Parmi ces substituants,  $\text{R}_4$  représente de préférence un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement  $\text{-NH(CO)R}_{15}$  dans lequel  $\text{R}_{15}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini ci-dessus ; ou un groupement  $\text{-NH(SO}_2\text{)R}_{16}$  dans lequel  $\text{R}_{16}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle,  $\text{R}_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ; diméthylaminosulfonylamino ; un groupement  $\text{-NH(CO)R}_{17}$  dans lequel  $\text{R}_{17}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement  $\text{-O-E-D}_3$ ,  $\text{-NH-E-D}_3$ ,  $\text{-CH}_2\text{O-E-D}_3$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH-E-D}_3$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH(CO)-D}_3$ ,  $\text{-NH(CO)-D}_3$ ,  $\text{-NH(CO)-E-D}_3$ ,  $\text{-NH(CO)O-E-D}_3$ ,  $\text{-NH(CO)NH-E-D}_3$ , ou  $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_3$ , dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et  $\text{D}_3$  représente un groupement  $\text{D}'$  tel que défini ci-dessus.

Selon l'invention,  $\text{R}_5$  est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z ; un groupement  $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_4$ , ou  $\text{A}_5$  tels que définis précédemment ; un groupement  $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$ ,  $\text{A}_3$ ,  $\text{A}_4$  ou  $\text{A}_5$  tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique des composés de formule (I)

par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement -NH-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, -O(CO)-, -NH(CO)-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)(CO)-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, ou -NH(CO)O-.

- 5 Parmi ces substituants, R<sub>5</sub> représente de préférence un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement Z ; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou méthylamino ; ou un groupement -NH(CO)R<sub>18</sub> dans lequel R<sub>18</sub> représente l'un des radicaux listés  
10 dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

- De façon encore plus préférentielle, R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, méthoxy, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>19</sub> dans lesquels  
15 R<sub>19</sub> représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement -O-E-D<sub>4</sub>, -NH-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>O-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>NH-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>NH(CO)-D<sub>4</sub>, -NH(CO)-D<sub>4</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>4</sub>, -NH(CO)O-E-D<sub>4</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>4</sub>, dans lequel -E- a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et D<sub>4</sub> représente un groupement D' tel que défini ci-dessus.

20

- Selon l'invention, Y est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, phénoxy, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>(CO)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, ou  
25 -NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ; étant entendu que Y ne peut représenter un groupement -NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> lorsque R<sub>3</sub> représente un radical hydroxyle.

De façon encore plus préférentielle, Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore un groupement méthoxy, -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, ou -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub>.

30

Parmi les groupements D, on peut citer, à titre d'exemple, les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium, 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazoltriazolinium, pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium, tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, polyhydroxyltétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

De façon encore plus préférentielle, D représente un groupement 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-2-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl, pyridin-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl, thiazolinium-3-yl ou 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

Parmi les composés de formule (I), on préfère particulièrement ceux dans lesquels :

25

i) - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ;

- R<sub>2</sub> représente un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, -O-E-D<sub>1</sub>, -NH-E-D<sub>1</sub>, tels que définis ci-dessus ; ou un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par un radical méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle ;

30

- $R_3$  représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{20}$  dans lequel  $R_{20}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; un groupement  
5  $-O-E-D_2$ ,  $-NH-E-D_2$ ,  $-NH(CO)-D_2$ ,  $-NH(CO)-E-D_2$ ,  $-NH(CO)O-E-D_2$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_2$ , ou  $-NH(SO_2)-E-D_2$ , tels que définis ci-dessus ;
  - $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthyle ;
  - $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un  
10 groupement méthyle ;
  - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  $R_3$  contient un groupement Z ;
- 15 ii) -  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;
- $R_2$  représente un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ , ou  $-NH-E-D_1$ , tels que définis ci-dessus ; ou l'un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini précédemment ;
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène ; ou un radical méthyle ;
  - 20 -  $R_4$  représente un radical hydroxy, amino, méthylamino, méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{21}$  dans lequel  $R_{21}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; ou un groupement  $-O-E-D_3$ ,  $-NH-E-D_3$ ,  $-NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-E-D_3$ ,  $-NH(CO)O-E-D_3$ ,  
25  $-NH(CO)NH-E-D_3$ , ou  $-NH(SO_2)-E-D_3$ , tels que définis ci-dessus ;
  - $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
  - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  
30  $R_4$  contient un groupement Z ;

iii) -  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;

-  $R_2$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini précédemment ; ou un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , tels que définis ci-dessus ;

5 -  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ; ou un radical méthyle ;

-  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un radical méthyle ; ou un groupement méthoxy, ou méthylamino ;

-  $R_5$  représente un groupement  $-NH(CO)R_{22}$  dans lequel  $R_{22}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; ou un groupement

10  $-O-E-D_4$ ,  $-NH-E-D_4$ ,  $-NH(CO)-D_4$ ,  $-NH(CO)-E-D_4$ ,  $-NH(CO)O-E-D_4$ , ou  $-NH(CO)NH-E-D_4$ , tels que définis ci-dessus ;

- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  $R_5$  contient un groupement Z ;

15

iv) -  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;

-  $R_2$  représente un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ , ou  $-NH-E-D_1$ , tels que définis précédemment ;

-  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ; ou un radical méthyle ;

20 -  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un radical méthyle ;

-  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un groupement méthyle ;

- Y représente un atome d'hydrogène, ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$ .

25

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

30 - le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-3-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-4-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-



- méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-

- phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxyphénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)-acétyl)amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 30 - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)-acétyl)amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-
- 10 diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-
- 20 méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-
- 30 1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-

- 1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.
- Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids

environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale conforme à l'invention n'est pas critique. Elles sont de préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

10

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la

2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la  
5 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino  
10 propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-  
15 diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl  
20 phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre  
30 d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy  
5 pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765,  
10 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl  
15 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-  
20 a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs  
25 formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet  
30 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino



1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino  
5 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl  
10 pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Selon l'invention, les compositions tinctoriales renfermant une ou plusieurs paraphénylènediamines et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation hétérocycliques sont particulièrement préférées.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en  
20 poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs  
25 additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels  
30 d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le  
5 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

15 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

20

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en  
25 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

30

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

5

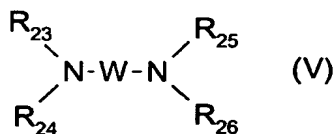
Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

10

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

15

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



20

dans laquelle W est un reste propylène substitué ou non substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub> et R<sub>26</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

25

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères  
5 anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non  
10 modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées  
15 intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes  
20 diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
25 cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide,  
30 neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de

l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

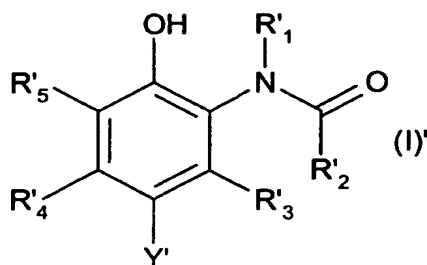
L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

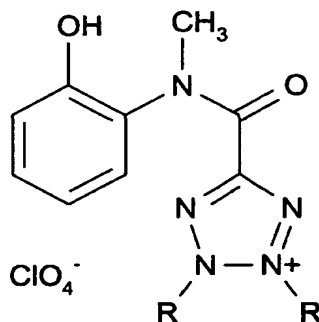
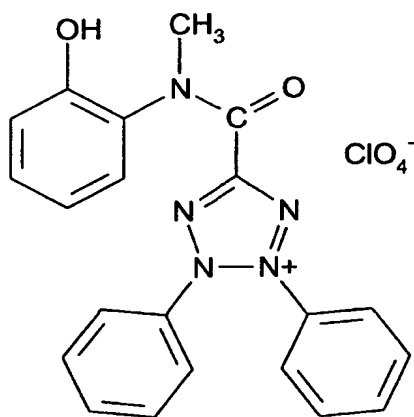
La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 5 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être
- 15 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

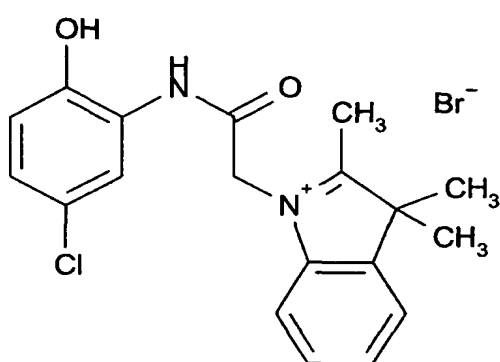
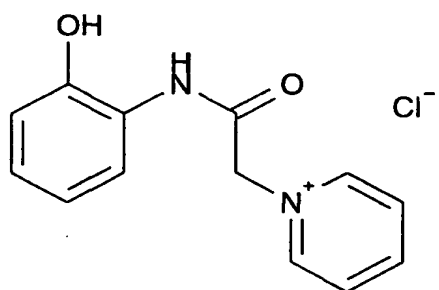
- Certains composés de formule (I) sont nouveaux en soi et constituent à ce titre
- 20 un autre objet de l'invention. Ces nouveaux composés, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, répondent à la formule (I)' suivante :



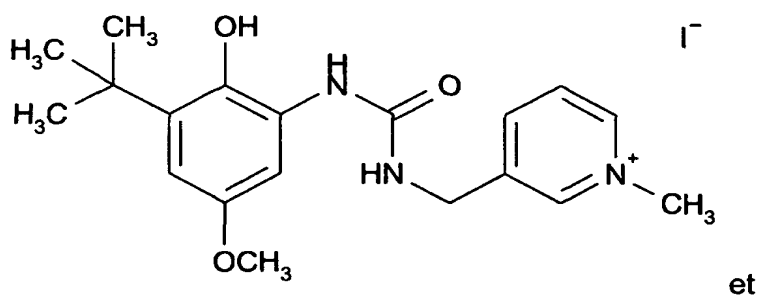
- dans laquelle  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  et Y peuvent prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et Y, dans lesquels au moins un des groupements  $R'_1$  à  $R'_5$  représente un groupement Z' pouvant prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le
- 5 groupement Z ; à l'exclusion des composés suivants :



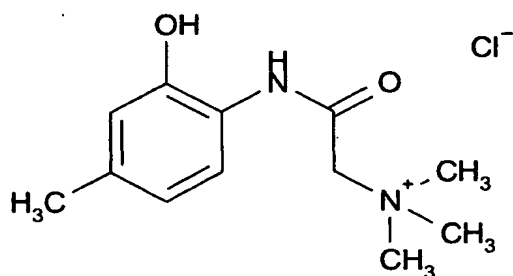
dans lequel R représente  
un radical 4-méthyl- $C_6H_4$ ,  
4-chloro- $C_6H_4$  ou  
2-éthoxy- $C_6H_4$



5







, qui sont connus dans le domaine photographique ou médical, voir notamment les documents Bull. Soc. Chim. Fr. (1966), 400-3 ; Bull. Soc. Chim. Fr. (1969), 4390-4 ; Zh. Org. Khim. (1972), 8, 2429-31 ; Des. Monomers Polym. (1998), 1, 15-36 ; et les demandes de brevet  
 5 EP 0 303 301 ; JP 07 271 075 ; et EP 0 790 240.

Parmi les composés de formule (I') conformes à l'invention, on peut en particulier citer :

- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-  
 10 1-ium ;
- le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-3-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-4-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-  
 20 méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyle-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyle-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-méthyle-3H-imidazole-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1-

- méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxyphénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-pyridinium ;
- 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyle)-

- méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)-acétyl)amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 15 - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)-acétyl)amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-

- diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 5    - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 10   - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I') peuvent notamment être choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

- 20   Ces nouveaux composés de formule (I') peuvent être préparés selon des méthodes bien connues de l'état de la technique et décrites par exemple dans les demandes de brevet ou brevets FR-A-1 596 879 ; BE 816 674 ; EP 0 579 204 ; DE 2 846 931 ; JP-54-115 230 ; GB 2 070 000 ; DE 3 027 128 ; EP 0 065 874 ; EP 0 115 194 ; EP 0 079 141 ; EP 0 081 321 ; DE 3 246 238 ;
- 25   EP 0 168 729 ; DE 3 414 051 ; JP-59-059656 ; FR-A-2 575 470 ; EP 0 193 051 ; JP-63-208562 ; JP-62-173469 ; JP-62-108859 ; JP-62-173469 ; DD253997 ; DE 3 641 825 ; JP-63-208562 ; DE 3 621 215 ; JP-01-249739 ; JP-64-002045 ; JP-02-255674 ; JP-01-032261 ; JP-02-255674 ; EP 0 608 896 ; WO 94/19316 ; JP-09-169705 ; EP 0 790 240 ; ainsi que dans les documents Res. Discl.
- 30   (1981), 202, 76-8 ; Synthesis (1982), 940-2 ; Res. Discl. (1983), 235, 352-3 ; Res. Discl. (1984), 247, 554-6 ; Res. Discl. (1985), 251, 134-9 ; Chem. Ind.

(Dekker) (1992), 47 (Catal. Org. React.), 147-51 ; et J. Med. Chem. (1998), 41, 4062-79.

5 L'invention a enfin pour objet l'utilisation des composés de formule (I') à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que le cheveux.

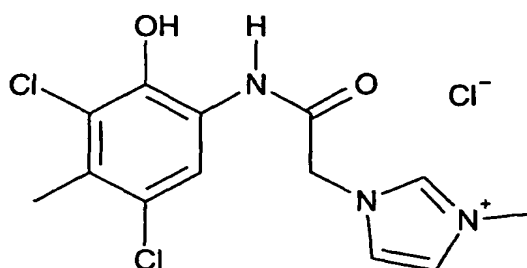
Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.



### EXEMPLES DE PREPARATION

#### EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du chlorure de 3-[(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

5



#### Etape n°1 :

- 10 A une suspension de chlorhydrate de 6-amino-2,4-dichloro-3-méthylphénol (20 g, 87 mmole) dans 1 litre de tétrahydrofurane, sous agitation et sous atmosphère inerte, ont été ajoutés goutte à goutte 24,3 ml de triéthylamine (2 équivalents) ; après 2 heures, 30,7 ml de chlorure de chloroacétyle (1 équivalent) on été ajoutés en 15 minutes. La suspension a été filtrée sur verre
- 15 fritté et les sels minéraux ont été rincés abondamment au tétrahydrofurane. Le mélange des solutions organiques a été concentré sous vide. Le résidu a été repris dans l'acétate d'éthyle, lavé à l'eau par 6 fois 100 ml, séché sur sulfate de sodium et concentré, pour donner 23 g d'une poudre brune. Cette poudre a été
- 20 lavée plusieurs fois à l'éther et séchée sous vide pour donner 18,5 g de 2-chloro-N-(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-acétamide dont le point de fusion était de 149°C, (rendement 78%).

#### Etape n° 2 :

- 25 4,45 ml de N-méthylimidazole (56 mmole) ont été ajoutés dans une suspension de 5 g 2-chloro-N-(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-acétamide

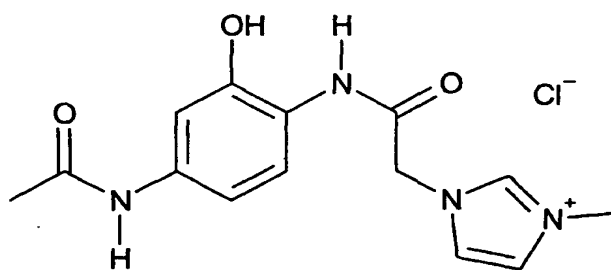
(18,6 mmole), obtenu ci-dessus à l'étape précédente, dans 5 ml d'acétate d'éthyle, conduisant à une solution limpide. Après 3 heures et 30 minutes, l'insoluble qui s'était formé a été essoré et lavé abondamment à l'acétate d'éthyle. Le nouveau précipité qui s'était formé dans les filtrats a été essoré et  
 5 lavé abondamment à l'acétate d'éthyle. Les poudres blanches ainsi obtenues ont été combinées, et séchées pour donner 5 g de chlorure de 3-[(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium dont le point de était de 251°C, (rendement 77%).

L'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{14}Cl_3N_3O_2$  était la suivante :

10

	%	C	H	N	O
Calculée		44.05	3.97	11.82	9.15
Trouvée		44.53	4.02	11.98	9.13

**EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du chlorure de**  
 3-[(4-acétylamino-2hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-  
 15 imidazol-1-ium



Etape n° 1 :

20 A une suspension de chlorhydrate de 2-amino-5-(acétylamino)phénol (20 g, 98 mmole) dans 1 litre de tetrahydrofurane, sous agitation et sous atmosphère inerte, ont été ajoutés goutte à goutte 27,5 ml de triéthylamine (2 équivalents). Après 1 heure d'agitation, 8,26 ml de chlorure de chloroacétyle (1,05 équivalent)

on été ajoutés en 15 minutes. La suspension a été filtrée sur verre fritté et les sels minéraux ont été rincés abondamment au tétrahydrofurane. Le mélange des solutions organiques a été concentré sous vide. Le résidu a été repris dans l'acétate d'éthyle, les insolubles ont été essorés et lavés à l'acétate d'éthyle  
5 pour donner 22 g d'une poudre brune. Cette poudre a été lavée plusieurs fois à l'éther et séchée sous vide pour donner 18,5 g de N-(4-acétylamino-2-hydroxy-phényl)-2-chloro-acétamide dont le point de fusion était de 218°C, (rendement 90%).

10 Etape n° 2 :

9,85 ml de N-méthylimidazole (123 mmole) ont été ajoutés dans une suspension de 10 g (41 mmole) de N-(4-acétylamino-2-hydroxy-phényl)-2-chloro-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 30ml d'acétate  
15 d'éthyle. Le milieu réactionnel a été chauffé au reflux pendant 6 heures, puis l'insoluble formé a été essoré et lavé abondamment à l'acétate d'éthyle. Le solide brun ainsi obtenu a été repris dans l'eau et filtré, puis le filtrat a été versé sur le dioxane. Le précipité obtenu a été essoré, lavé abondamment au dioxane puis à l'éther isopropylique et séché sous vide pour donner 10,6 g de  
20 chlorure de 3-[(4-acétylamino-2hydroxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium sous forme d'une poudre marron-violet dont le point de fusion était de 225°C, (rendement 79%).

**EXEMPLES DE TEINTURE**

25

**EXEMPLES 1 à 6 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en moles) :

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6
Chlorure de 3-[(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-
Chlorure de 1-[(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium (composé de formule (I))	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-
Chlorure de 3-[(4-acétylamino-2hydroxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, 2HCl (base d'oxydation)	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) Support de teinture commun n° 1 :

	- Alcool éthylique à 96°	18	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
5	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
	- Ammoniaque à 20%	10,0	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Châtain cendré légèrement mat
2	10 ± 0,2	Châtain clair mat cendré
3	10 ± 0,2	Violet cendré légèrement bleuté
4	10 ± 0,2	Bleu intense
5	10 ± 0,2	Bleu cendré
6	10 ± 0,2	Châtain clair cendré violacé

20 EXEMPLES 7 à 12 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en moles) :

EXEMPLES	7	8	9	10	11	12
Chlorure de 3-[(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-
Chlorure de 1-[(3,5-dichloro-2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium (composé de formule (I))	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-
Chlorure de 3-[(4-acétylamino-2hydroxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>
Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, 2HCl (base d'oxydation)	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-
N,N-bis-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	3.10 <sup>3</sup>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	-
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) Support de teinture commun n° 1 :

Il était identique à celui utilisé ci-dessus pour les exemples 1 à 6.

- 5 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

- 10 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanents à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

15

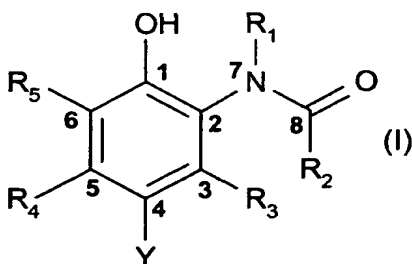
EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
7	$10 \pm 0,2$	Violacé irisé légèrement cendré
8	$10 \pm 0,2$	Blond irisé violacé légèrement cendré
9	$10 \pm 0,2$	Blond foncé irisé rouge
10	$10 \pm 0,2$	Blond mat
11	$10 \pm 0,2$	Blond clair mat
12	$10 \pm 0,2$	Bleu

## REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture :

5

- au moins une base d'oxydation, et
- au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- $R_1$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; étant entendu que ledit groupement  $SO_2$  n'est pas directement relié à l'atome d'azote en position 7 portant le radical  $R_1$  ; ledit radical  $R_1$  ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;



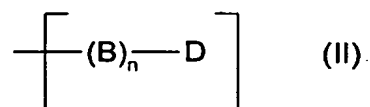
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carboné comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit  $R_2$  radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; et étant entendu que  $R_2$  ne peut pas représenter un radical hydroxyle ou thio ;
- les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  peuvent, en outre, être reliés pour former un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe  $C=O$ , chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R étant un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications

- pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; lesdits radicaux  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  ne comportant pas de liaison peroxydes ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso; et étant entendu que  $\text{R}_5$  ne peut représenter un radical hydroxyle, thio, amino ou un groupement sulfonylamino substitué ou non substitué ; et étant entendu que les radicaux  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison  $-\text{NH}-\text{NH}-$  ;
- les radicaux  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_3$  peuvent en outre être reliés pour former un cycle saturé comportant de 6 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe  $\text{C}=\text{O}$ , chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux  $\text{R}$ , identiques ou différents,  $\text{R}$  ayant les mêmes significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical  $\text{R}$  ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- les radicaux  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  peuvent également être reliés pour former un cycle saturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe  $\text{C}=\text{O}$ , chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux  $\text{R}$ , identiques ou différents,  $\text{R}$  ayant les mêmes significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical  $\text{R}$  ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- $\text{Y}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement  $-\text{OR}_6$ ,  $-\text{SR}_6$  ou  $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}_6$  dans lesquels  $\text{R}_6$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou

plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino et aminoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical phényle substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  
 5 choisi dans le groupe constitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halogène, hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, et aminoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; ou un radical benzyle ; et étant entendu que Y ne peut représenter -NH-SO<sub>2</sub>R<sub>6</sub> lorsque R<sub>3</sub> représente un radical hydroxyle ;

10

- Z est un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante:

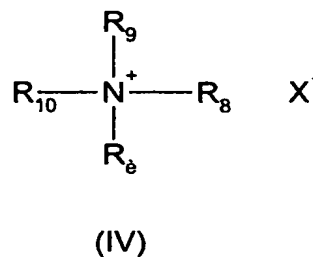
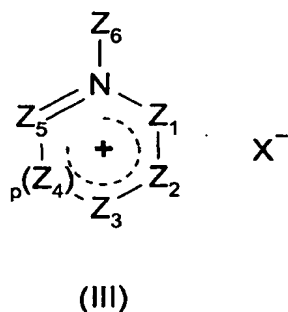


dans laquelle :

15

- B représente un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons  
 20 doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO<sub>2</sub> ; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou  
 25 plusieurs groupements Z ; ledit radical B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- D est choisi parmi les groupements cationiques de formules (III) et (IV) suivantes :



dans lesquelles :

- 5        - le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;
- 10        - n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1 ;

10        - lorsque n = 0, alors le groupement de formule (IV) peut être relié au composé de formule (I) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R<sub>10</sub> ;

15        - Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, et Z<sub>4</sub>, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R<sub>11</sub> ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R<sub>11</sub>, identiques ou différents ;

20        - Z<sub>5</sub> représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical R<sub>11</sub> ;

20        - Z<sub>6</sub> peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R<sub>11</sub>, étant entendu que Z<sub>6</sub> est différent d'un atome d'hydrogène ;

les radicaux  $Z_1$  ou  $Z_5$  peuvent, en outre, former avec  $Z_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents ;

- 5 -  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone  
10 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe  $SO_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

15

deux des radicaux adjacents  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  et  $Z_5$  peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents ; un atome  
20 d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

20

- $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ , et  $R_{10}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical  $R_{11}$  ;

25

les radicaux  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non  
30 substitué par un ou deux radicaux  $R_{11}$  identiques ou différents ; un atome

30

d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{11}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

-  $X^-$  représente un anion organique ou minéral ;

5

étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_1$  à  $R_5$  représente un groupement Z.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que  $R_1$
- 10 représente un atome d'hydrogène, un radical Z ; un groupement  $A_1$  constitué par les radicaux alkyle en  $C_1-C_8$ , linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement  $A_2$ ,  $A_4$ , et  $A_5$  tels que définis ci-dessous, être substitué ou non substitué par un ou deux groupements,
- 15 identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl( $C_1-C_3$ )amino, N-alkyl( $C_1-C_3$ )-N-alkyl( $C_1-C_3$ )amino, alcoxy( $C_1-C_6$ ), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro ; un groupement  $A_2$
- 20 constitué par un groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano ; un groupement  $A_3$  constitué
- 25 par des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazolotriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle,
- 30 benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, lesdits groupements étant

substitués ou non substitués par 1 à 3 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxy-carbonyl, halogène, amido, amino et hydroxy ; un groupement A<sub>4</sub> constitué par un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, un

5 radical norbornanyle, portant ou non une double liaison et substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxy-carbonyl, halogène, amido, amino et hydroxy ; ou un groupement A<sub>5</sub> constitué par un hétérocycle choisi parmi les cycles dihydrofuranyle,

10 tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinethione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle,

15 iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle et azépinyle ; lesdits groupements A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> et A<sub>5</sub> étant éventuellement séparés de l'azote situé en position 7 sur lequel est fixé le radical R<sub>1</sub> par un groupement -(CO)-.

20

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle,

25 diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; ou un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

30 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement

amino ; un groupement Z ; un groupement A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> ou A<sub>5</sub> tels que définis à la revendication 2, éventuellement séparés du carbone (en position 8) de la fonction l'amide du composé de formule (I) par un groupement -O-, -NH-, -Nalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-, -(CO)-, -(CO)O- ou -(CO)NH-.

5

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que R<sub>2</sub> désigne de préférence un groupement Z ; un radical choisi dans le groupe (**G1**) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle ; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butényle ; phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylamino-phényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, naph-1-yle, naph-2-yle, (2-méthoxy)naph-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, pipérazin-2-yl, quinoxal-2-yl ; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle,

30



1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, et 1-pyrolidinyle, 4-morpholinyle.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle, ledit cycle étant choisi parmi les groupements 2-pyrrolidinon-1-yl, méthyl-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-carboxy-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-méthoxycarbonyl-2-pyrrolidinone-1-yl, pyrazolinone-1-yl, succinimide-1-yl, 3,5-dicétopyrazolidin-1-yl, oxindolin-1-yl, maléimide-1yl, isoindole-1,3-dione-2-yl, 2-pipéridinone-1-yl, et glutarimide-1-yl.

7. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que  $R_2$  représente un radical choisi dans le groupe (G2) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, allyle, phényle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, pipérazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle,

méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et 4-morpholinyle ; ou un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , dans  
 5 lesquels  $-E-$  représente un bras  $-(CH_2)_q-$ ,  $q$  étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et  $D_1$  représente un groupement  $D'$  choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl( $C_1-C_4$ )pyridinium-2-yl, N-alkyl( $C_1-C_4$ )pyridinium-3-yl, N-alkyl( $C_1-C_4$ )pyridinium-4-yl,  
 10 N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl( $C_1-C_4$ )ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que  $R_2$   
 15 représente un radical méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle; un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , dans lesquels  $-E-$  représente un bras  $-(CH_2)_q-$ ,  $q=1$  à 2, et  $D_1$  un groupement  $D'$  tel que défini à la revendication 7.

20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement  $Z$  ; un groupement  $A_1$ ,  $A_4$ , ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 2 ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis à la  
 25 revendication 2 et séparés du noyau phénolique de la formule (I) par un atome d'oxygène ou par un groupement  $-NH-$ ,  $-Nalkyl(C_1-C_3)-$ ,  $-O(CO)-$ ,  $-NH(CO)-$ ,  $-Nalkyl(C_1-C_3)CO-$ ,  $-NH[C=NH]-$ ,  $-NH(CO)NH-$ ,  $-NH(CO)Nalkyl(C_1-C_3)-$ ,  $-NH(CO)O-$ ,  $-NHSO_2-$ ,  $-NHSO_2NH-$ , ou  $-NHSO_2Nalkyl(C_1-C_3)-$ .

30 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement  $Z$  ; un radical

- méthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, ou 2-hydroxyéthylamino ; un groupement  $\text{-NH(CO)R}_{12}$  dans lequel  $\text{R}_{12}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5 ;
- 5 un groupement  $\text{-NHSO}_2\text{R}_{13}$ , dans lequel  $\text{R}_{13}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy et diméthylamino.
- 10 11. Composition selon la revendication 10 caractérisée par le fait que  $\text{R}_3$  représente un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, méthylamino ; un groupement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ; diméthylamino-sulfonylamino ; un groupement  $\text{-NH(CO)R}_{14}$  dans lequel  $\text{R}_{14}$  représente l'un des radicaux listés
- 15 dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 7 ; ou un groupement  $\text{-O-E-D}_2$ ,  $\text{-NH-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{O-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH-E-D}_2$ ,  $\text{-CH}_2\text{NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)-E-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)O-E-D}_2$ ,  $\text{-NH(CO)NH-E-D}_2$ , ou  $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_2$ , dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée à la revendication 7, et  $\text{D}_2$  représente un
- 20 groupement D' tel que défini à la revendication 7.
12. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que  $\text{R}_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle,
- 25 méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement  $\text{-NH(CO)R}_{15}$  dans lequel  $\text{R}_{15}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5 ; ou un groupement  $\text{-NHSO}_2\text{R}_{16}$  dans lequel  $\text{R}_{16}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G3) tel que défini à la revendication 10.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ;  
5 diméthylaminosulfonylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{17}$ , dans lequel  $R_{17}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 7 ; ou un groupement  $-O-E-D_3$ ,  $-NH-E-D_3$ ,  $-CH_2O-E-D_3$ ,  $-CH_2NH-E-D_3$ ,  $-CH_2NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-E-D_3$ ,  $-NH(CO)O-E-D_3$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_3$ , ou  $-NH(SO_2)-E-D_3$ , dans lesquels  $-E-$  a la même  
10 signification que celle indiquée à la revendication 7, et  $D$  représente un groupement  $D'$  tel que défini à la revendication 7.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que  $R_5$  est de préférence choisi parmi un atome  
15 d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement  $Z$  ; un groupement  $A_1$ ,  $A_4$ , ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 2 ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique des composés de formule (I) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement  $-NH-$ ,  $-Nalkyl(C_1-C_3)-$ ,  $-O(CO)-$ ,  $-NH(CO)-$ ,  $-Nalkyl(C_1-C_3)(CO)-$ ,  $-NH[C=NH]-$ ,  
20  $-NH(CO)NH-$ ,  $-NH(CO)Nalkyl(C_1-C_3)-$ , ou  $-NH(CO)O-$ .

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement  $Z$  ; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle,  
25 méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou méthylamino ; ou un groupement  $-NH(CO)R_{18}$  dans lequel  $R_{18}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

30 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; un radical méthyle,

hydroxyméthyle, aminométhyle, méthoxy, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>19</sub> dans lesquels R<sub>19</sub> représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 7 ; ou un groupement -O-E-D<sub>4</sub>, -NH-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>O-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>NH-E-D<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>NH(CO)-D<sub>4</sub>, -NH(CO)-D<sub>4</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>4</sub>,  
 5 -NH(CO)O-E-D<sub>4</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>4</sub>, dans lequel -E- a la même signification que celle indiquée à la revendication 7, et D<sub>4</sub> représente un groupement D' tel que défini à la revendication 7.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
 10 caractérisée par le fait que Y est choisi parmi un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, phénoxy, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>(CO)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, ou -NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ; étant entendu que Y ne peut représenter un groupement -NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> lorsque R<sub>3</sub>  
 15 représente un radical hydroxyle.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le groupement D est choisi parmi les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium,  
 20 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazoltriazolinium, pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium,  
 25 indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium, tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, polyhydroxyltétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et  
 30 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que D représente un groupement 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-2-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridin-4-yl, 5 N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl, pyridin-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl, thiazolinium-3-yl ou 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 10 caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi ceux dans lesquels :

- i) - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ;
- R<sub>2</sub> représente un groupement -D<sub>1</sub>, -E-D<sub>1</sub>, -O-E-D<sub>1</sub>, -NH-E-D<sub>1</sub>, tels que 15 définis ci-dessus ; ou un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par un radical méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyne ;
- R<sub>3</sub> représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>20</sub> dans lequel R<sub>20</sub> représente l'un des radicaux listés dans le 20 groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; un groupement -O-E-D<sub>2</sub>, -NH-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)-D<sub>2</sub>, -NH(CO)-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)O-E-D<sub>2</sub>, -NH(CO)NH-E-D<sub>2</sub>, ou -NH(SO<sub>2</sub>)-E-D<sub>2</sub>, tels que définis ci-dessus ;
- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement 25 méthyle ;
- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un groupement méthyle ;
- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement méthoxy, ou -OCH<sub>2</sub>(CO)OCH<sub>3</sub> ; étant entendu qu'au moins un des groupements R<sub>2</sub> et 30 R<sub>3</sub> contient un groupement Z ;

- ii) -  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;
- $R_2$  représente un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ , ou  $-NH-E-D_1$ , tels que définis ci-dessus ; ou l'un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini précédemment ;
- 5 -  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ; ou un radical méthyle ;
- $R_4$  représente un radical hydroxy, amino, méthylamino, méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylamino-sulfonylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{21}$  dans lequel  $R_{21}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; ou un groupement
- 10  $-O-E-D_3$ ,  $-NH-E-D_3$ ,  $-NH(CO)-D_3$ ,  $-NH(CO)-E-D_3$ ,  $-NH(CO)O-E-D_3$ ,  $-NH(CO)NH-E-D_3$ , ou  $-NH(SO_2)-E-D_3$ , tels que définis ci-dessus ;
- $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
  - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement méthoxy,
- 15 ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  $R_4$  contient un groupement Z ;
- iii) -  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;
- $R_2$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini
- 20 précédemment ; ou un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ ,  $-NH-E-D_1$ , tels que définis ci-dessus ;
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène ; ou un radical méthyle ;
  - $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un radical méthyle ; ou un groupement méthoxy, ou méthylamino ;
- 25 -  $R_5$  représente un groupement  $-NH(CO)R_{22}$  dans lequel  $R_{22}$  représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; ou un groupement
- $-O-E-D_4$ ,  $-NH-E-D_4$ ,  $-NH(CO)-D_4$ ,  $-NH(CO)-E-D_4$ ,  $-NH(CO)O-E-D_4$ , ou  $-NH(CO)NH-E-D_4$ , tels que définis ci-dessus ;
- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement
- 30 méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$  ; étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_2$  et  $R_5$  contient un groupement Z ;

- iv)-  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ;
- $R_2$  représente un groupement  $-D_1$ ,  $-E-D_1$ ,  $-O-E-D_1$ , ou  $-NH-E-D_1$ , tels que définis précédemment ;
- 5      -  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ; ou un radical méthyle ;
- $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un radical méthyle ;
  - $R_5$  représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un groupement méthyle ;
  - Y représente un atome d'hydrogène, ou de chlore ; ou un groupement
- 10      méthoxy, ou  $-OCH_2(CO)OCH_3$ .

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-15 1-ium ;
  - le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-3-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-4-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-25 méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;



- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-

- méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxyphénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-

- méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)-acétyl)amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 15 - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)-acétyl)amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-

- diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

15

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

25

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide, et/ou un ou plusieurs colorants directs.

30

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

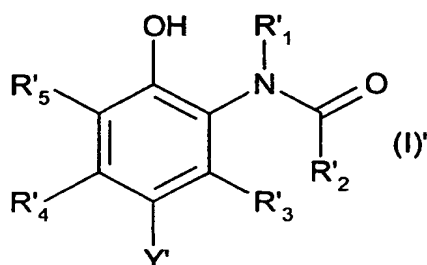
5

26. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 25, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté  
10 juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que l'agent oxydant  
15 est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, et les enzymes.

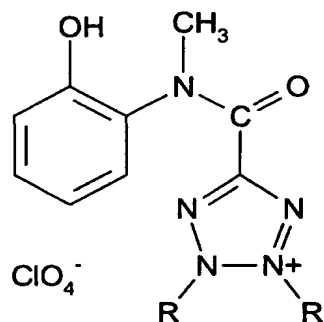
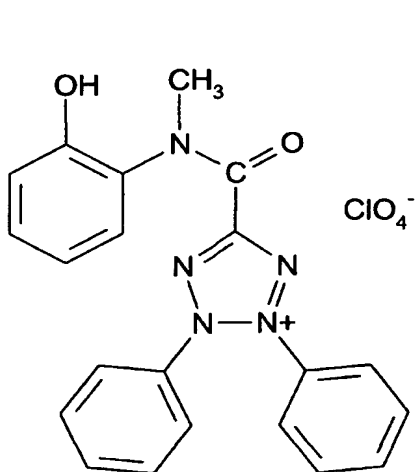
28. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs  
20 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 25 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

29. Composés de formule (I') suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



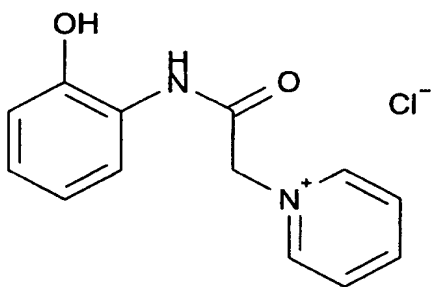
25

- dans laquelle  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  et Y peuvent prendre les mêmes significations que celles indiquées à l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et Y, dans lesquels au moins un des groupements  $R'_1$  à  $R'_5$  représente un groupement Z' pouvant prendre les mêmes significations que celles indiquées pour le groupement Z à la revendication 1 ; à l'exclusion des composés suivants :

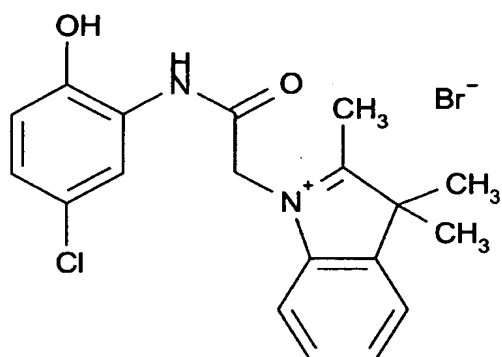


dans lequel R représente un radical 4-méthyl- $C_6H_4$ , 4-chloro- $C_6H_4$  ou 2-éthoxy- $C_6H_4$

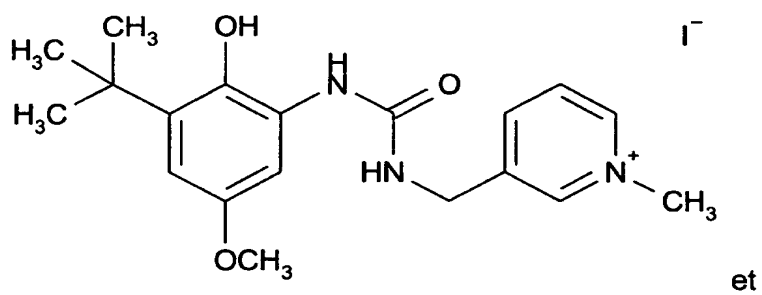
10



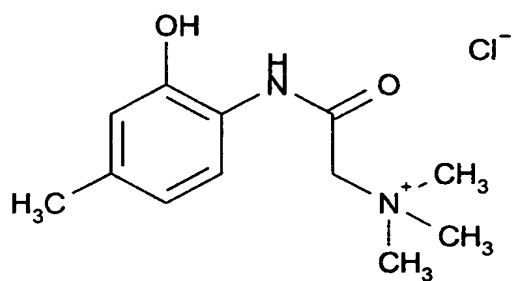




5



10



30. Composés selon la revendication 29, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-3-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le dichlorure de 3-[(2-hydroxy-4-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)-acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-  
10 imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-  
20 méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phényl-  
30 carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-

- méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phényl-carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phényl-carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 3-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(pyridinium-1-yl)acétylamino)-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- 30 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-

- phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phényl-
  - 10 carbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxyphényl-carbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-
  - 25 pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phényl-carbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-3-(2-(1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium-1-yle)-acétyl)amino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- 5 - le dichlorure de 1-[(2-hydroxy-4-(2-(1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium-1-yle)-acétyl)amino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyle-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyle-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyle]-1,4-diméthyle-pipérazine-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phényl-

- carbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;

- le chlorure de 1-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;  
et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 31. Utilisation des composés de formule (I') tels que définis à l'une quelconque des revendications 29 ou 30 à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00126

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 579 204 A (KAO CO.) 19 January 1994 (1994-01-19) cited in the application claims 1,3	1-20, 22-29,31
X	EP 0 345 728 A (KAO CO.) 13 December 1989 (1989-12-13) claim 1	1-20, 22-29,31
X	EP 0 366 542 A (L'OREAL) 2 May 1990 (1990-05-02) claims 1,15	1-20, 22-29,31

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00126

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
See supplemental sheet INFORMATION FOLLOW-UP PCT/ISA/210
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## Continuation of Box I.2

## Reason:

No search or an incomplete search was carried out for certain claims, namely:

Claims for which the search was incomplete:

1-20, 22-29. 31

Claims for which the search was complete:

21, 30

## Reason:

Claims 1-20, 22-29 include an extremely large number of possible compositions as a result of the use of generic definitions of chemical compounds and excessive use of possible substituents, see for example Claim 1.

Such terms make the subject matter of those claims unclear and not concise and therefore do not allow an exhaustive search as defined by EPC Article 84.

The search was limited to the compositions described in Claims 21 and 30 and to the examples. The search which was also carried out on the claimed compounds is inevitably incomplete for the reason stated above.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, concerning inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1 (e)). The applicant is warned that the guideline adopted by the EPO acting in its capacity as International Preliminary Examining Authority is not to proceed with a preliminary examination of a subject matter unless a search has been carried out thereon. This position will remain unchanged, notwithstanding that the claims have or have not been modified, either after receiving the search report, or during any procedure under Chapter II.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 579204 A	19-01-1994	JP 2521636 B JP 6080542 A US 5334225 A	07-08-1996 22-03-1994 02-08-1994
EP 345728 A	13-12-1989	AT 111342 T DE 68918161 D DE 68918161 T ES 2063785 T JP 1997132 C JP 2076806 A JP 7020852 B US 5047066 A	15-09-1994 20-10-1994 13-04-1995 16-01-1995 08-12-1995 16-03-1990 08-03-1995 10-09-1991
EP 366542 A	02-05-1990	FR 2638453 A AT 91485 T CA 2001753 A,C DE 68907552 T ES 2058578 T JP 2170862 A JP 2694029 B US 5145483 A	04-05-1990 15-07-1993 28-04-1990 21-10-1993 01-11-1994 02-07-1990 24-12-1997 08-09-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/00126

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 579 204 A (KAO CO.) 19 janvier 1994 (1994-01-19) cité dans la demande revendications 1,3	1-20, 22-29,31
X	EP 0 345 728 A (KAO CO.) 13 décembre 1989 (1989-12-13) revendication 1	1-20, 22-29,31
X	EP 0 366 542 A (L'OREAL) 2 mai 1990 (1990-05-02) revendications 1,15	1-20, 22-29,31

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beyss, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR 00/ 00126

## **Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)**

Conformément à l'article 17.2(a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°s  
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☒ Les revendications n°s  
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
**voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210**
3. ☐ Les revendications n°s  
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

## **Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Raison:

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:  
1-20,22-29,31

Revendications ayant fait l'objet de recherches complètes:  
21,30

Raison:

Les revendications suivantes 1-20,22-29,31 englobent un nombre extrêmement important de compositions possibles, du fait de l'emploi de définitions génériques des composés chimique et de l'abus de substituants possibles, voir par exemple les revendications 1.

De telles expressions rendent l'objet de ces revendications non clair et non concis et ne permettent donc pas une recherche complète au sens de l'article 84 de la CBE.

La recherche a été limitée aux compositions décrites dans les revendications 21 et 30 et aux exemples. On a fait aussi une recherche sur les composés revendiqués, qui reste forcément incomplète du fait du raisonnement ci-dessus.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/00126

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 579204 A	19-01-1994	JP 2521636 B	07-08-1996
		JP 6080542 A	22-03-1994
		US 5334225 A	02-08-1994
EP 345728 A	13-12-1989	AT 111342 T	15-09-1994
		DE 68918161 D	20-10-1994
		DE 68918161 T	13-04-1995
		ES 2063785 T	16-01-1995
		JP 1997132 C	08-12-1995
		JP 2076806 A	16-03-1990
		JP 7020852 B	08-03-1995
		US 5047066 A	10-09-1991
EP 366542 A	02-05-1990	FR 2638453 A	04-05-1990
		AT 91485 T	15-07-1993
		CA 2001753 A,C	28-04-1990
		DE 68907552 T	21-10-1993
		ES 2058578 T	01-11-1994
		JP 2170862 A	02-07-1990
		JP 2694029 B	24-12-1997
		US 5145483 A	08-09-1992